Über die basischen Nitrate und Oxydhydrate des Bleies und über die Fällung von Blei- und Silbernitrat mit Alkalien aus gemeinsamer Lösung

---

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Herbert Volkmer
aus Habelschwerdt i. Schl.

Referent: Professor Dr. O. Ruff
Korreferent: Professor Dr. A. Eucken

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1928

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1930

Meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit gewidmet

I. Teil.

Über die basischen Nitrate und Oxydhyrate des Bleies.

A. Einleitung.

In der Arbeit „Studien über fraktionierte Fällung I" von Ruff und Hirsch[1]) wurde gezeigt, daß Blei durch Fällung mit Alkalien von zahlreichen anderen Metallen nicht trennbar ist, obwohl die Löslichkeitsprodukte der Hydroxyde einen recht erheblichen Unterschied aufweisen. Der Grund hierfür liegt in der Eigenschaft des Bleies, bei der Fällung mit Alkali weniger schwerlösliche basische Salze zu bilden, die verhältnismäßig stabil sind und sich mit verdünnter Alkalilauge nur langsam umsetzen. Desgleichen bildet Blei auch kein normales Hydroxyd, sondern mehrere Oxydhydrate mit verschiedenem Wassergehalt. Die Fällung in der Hitze verläuft bedeutend einfacher. Es tritt in diesem Falle von den basischen Nitraten nur das normale Salz $Pb(OH)(NO_3)$ auf. Desgleichen verschwinden auch die Hydrate des Bleioxydes, und es entsteht nur das Anhydrid.

B. Übersicht über die Literatur.

Die Literatur über die basischen Bleinitrate ist äußerst umfangreich[1a]). Doch dürfte ein großer Teil der älteren Arbeiten bereits überholt sein. Nach den neueren Forschungen von A. Ogata und T. Kai'un[2]) fällt Alkalihydroxyd in ungenügender Menge aus $Pb(NO_3)_2$-Lösung das normale basische Bleinitrat $Pb(OH)(NO_3)$. In geringem Überschuß zugegeben, fällt $Pb_3O_2(OH)(NO_3)$, wenn nämlich das Filtrat gegen Phenolphthalein eben alkalisch ist. Bei einem größeren Überschuß an

[1]) Ztschr. f. anorg. Chem. **146**, 388 (1925).
[1a]) Gmelin-Kraut, Handbuch IV S. 268 ff.
[2]) Journ. Pharm. Soc. Japan **11**, 492 (1923).

Alkali fallen Niederschläge wechselnder Zusammensetzung. Britton[3]) stellte eine Verbindung von der Zusammensetzung $Pb(NO_3)_2 \cdot 3\,Pb(OH)_2 \cdot xH_2O$ fest.

Die in der Literatur angegebenen Verbindungen und ihre Darstellungsmethoden sind z. T. sehr schlecht definiert mit Ausnahme des einfachsten basischen Nitrates $Pb(OH)(NO_3)$, dessen Darstellung nach sämtlichen Methoden in heißer Lösung erfolgt. Der Grund, der die Erkennung und Identifizierung der einzelnen basischen Nitrate ungemein erschwert, liegt in der inhomogenen und teilweise amorphen Beschaffenheit der Niederschläge. Außerdem wurde schon mehrfach festgestellt, daß die Gleichgewichtseinstellung zwischen Bleioxyden bzw. basischen Nitraten und Lösung ungewöhnlich langsam erfolgt[4]). Schließlich unterscheiden sich die oben erwähnten Formeln bei höheren Vielfachen des Bleies in Gewichtsprozenten ausgedrückt nur sehr wenig, so daß die geringsten Analysenfehler die Aufstellung der Formel ganz erheblich beeinflussen.

Eine ähnliche Mannigfaltigkeit wie bei den basischen Bleinitraten zeigt die Literatur des Bleioxydes und seiner verschiedenen Hydratationsstufen[5]). Böttger[6]) beschreibt Bleioxyde wechselnden Wassergehaltes, die er bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bleiazetat erhielt. Desgleichen erwähnt Wood[7]) verschiedene „Hydroxyde", die er durch Einwirkung von Ammoniak auf Bleinitratlösung bei Variierung der Konzentration erhielt.

Eine gewisse Ordnung in dem vorliegenden Material wurde durch die Arbeiten von Pleißner[8]) und von Glastone[9]) geschaffen. Pleißner hat festgestellt, daß ein normales Bleihydroxyd in festem Zustande gar nicht existiert, sondern nur in Lösung beständig ist, beim Ausfallen aber in ein wasserärmeres Hydrat $3\,PbO \cdot H_2O$ übergeht. Glastone behandelt die Existenz und Bildungsweise der verschiedenen Bleioxydhydrate, die sich ausschließlich bei niederer Temperatur bilden. Er reproduzierte zunächst sämtliche Darstellungsmethoden von Bleioxydhydraten, soweit dies möglich war, und stellte durch Vergleich des Gehaltes an adsorbiertem und chemisch gebundenem Wasser fest, daß es sich in den meisten Fällen um eine und dieselbe chemische Verbindung handelt.

---

[3]) Journ. Chem. Soc. London **127**, 2956 (1925).
[4]) Pleißner, Arb. d. Kaiserl. Ges.Amtes **26**, 384 (1907).
[5]) Gmelin-Kraut, Handbuch IV (1924) S. 198 ff. u. S. 851 ff.
[6]) Ztschr. f. phys. Chem. **46**, 580 (1903).
[7]) Transactions **97**, 878 (1910).
[8]) Pleißner loc. cit.
[9]) Glastone, Journ. chem. Soc. **121**, 61, 66 (1922).

Glastone stellte ferner eine Reihe von Präparaten nach der Vorschrift von Schaffner und Mulder her. Der Wassergehalt der erhaltenen Präparate, soweit sie nicht anhydridhaltig waren, schwankte von 3,09—3,96% H_2O. Die Zersetzung beim Erhitzen trat bei einem Wassergehalt von 3,08—3,13% H_2O ein. Glastone nimmt infolgedessen an, daß die fragliche, in allen Präparaten wiederkehrende Verbindung die Zusammensetzung $8\,PbO \cdot 3\,H_2O$ (erforderl. 2,94% H_2O) oder $5\,PbO \cdot 2H_2O$ (erforderl. 3,18% H_2O) besitze. Ein Präparat von der Zusammensetzung $3\,PbO \cdot H_2O$ hat Glastone, wie er ausdrücklich bemerkt, nie erhalten.

C. Eigene Untersuchungen.

I. Ziel und Methodik der Arbeit.

Die unklaren und zum Teil einander widersprechenden Angaben der Literatur über die basischen Nitrate und die Oxydhydrate des Bleies lassen ihre abermalige Bearbeitung gerechtfertigt erscheinen, und zwar soll die Frage geklärt werden: Welche Vorgänge spielen sich bei der Fällung einer etwa 0,1 n Bleinitratlösung mit 0,1 n Alkali- oder Erdalkalilauge in der Kälte ab? Es ergeben sich daraus zwangslos zwei ziemlich unabhängige Gesichtspunkte:

1. Welches sind die Vorgänge in der Lösung?
2. Aus welchen Bestandteilen setzt sich der entstehende Niederschlag zusammen?

Zur Klärung der ersten Frage erwies sich die elektrometrische Titration als sehr geeignet. Sie ermöglicht es, einen Einblick in den Mechanismus der Reaktion durch dauernde Verfolgung der Ionenkonzentration zu gewinnen, ohne ihren Verlauf irgendwie zu beeinflussen. Zur Untersuchung der Bodenkörper war die Aufnahme von Röntgendiagrammen zweckmäßig. Die röntgenographische Methode ermöglicht es, die Hauptbestandteile der Niederschläge, soweit diese kristallin waren, zu fassen und sie durch Aufnahme der Diagramme von Vergleichssubstanzen, unabhängig von der chemischen Analyse, zu identifizieren. Die angeführten Methoden wurden noch durch eine Anzahl analytischer Versuchsreihen ergänzt.

II. Elektrometrische Verfolgung der Fällung.

a) Meßmethodik und Versuchsanordnung.

Die eventuellen Teilreaktionen, die bei der Fällung von Bleinitrat intermediär auftreten, mußten sich durch Knicke in der elektrometrischen Potentialkurve bei Verfolgung des Bleipotentials kennzeichnen. Zuerst wird im Idealfalle bei steigendem Zusatz an Alkali das schwächste basische Salz entstehen. Während es sich bildet und nach Maßgabe seiner Löslichkeit ausfällt, bleibt die OH-Ionenkonzentration ebenso wie die Pb-Ionenkonzentration trotz weiteren Zusatzes an Alkali praktisch konstant. Beide werden durch das Löslichkeitsprodukt der ausfallenden Verbindung bestimmt. Nach ihrer vollständigen Bildung setzt sie sich nun bei weiterem Zusatz von Lauge zu dem nächst stärker basischen Salz um, dessen Löslichkeitsprodukt nunmehr Pb- und OH-Ionenkonzentration bestimmt. Die Bildung dieses zweiten basischen Salzes ist nun ebenso wie die des ersten durch eine Konstanz des Bleipotentiales gekennzeichnet. Der Potentialsprung kennzeichnet also den Punkt, an dem die Bildung des ersten Produktes vollendet ist und die des zweiten beginnt. Auf diese Weise werden alle nacheinander sich bildenden Bodenkörper durch Knicke gekennzeichnet, deren Größe und Schärfe von der vollständigen Gleichgewichtseinstellung und dem Unterschied der Löslichkeitsprodukte abhängt.

Die Potentiale wurde nach der Poggendorfschen Kompensationsmethode gemessen. Als konstante Halbelektrode diente eine n-Kalomel-Elektrode. Das Diffusionspotential wurde durch eine gesättigte Lösung von KNO_3 und $NaNO_3$ im Molverhältnis 85:15[1]) unterdrückt. Ein mit Agar-Agar gefüllter Glasheber wurde als elektrolytischer Stromschlüssel zwischen Reaktionsgefäß und Zwischenlösung benutzt. Die Masse war mit derselben Lösung von Kalium-(Natrium)-Nitrat getränkt. Bei dem benutzten reinsten Kahlbaumschen Blei war die nach dieser Methode nachweisbare Abweichung von dem theoretischen Wert so geringfügig, daß sich eine Korrektur erübrigte. Für die Kette $Pb/0{,}1\,n\,Pb(NO_3)_2/K\,(Na)\,NO_3$ ges./0,1 n KCl Hg_2Cl_2/Hg wurde bei 23^0 — 0,163 Volt gefunden. Der sich aus dem Normalpotential unter Berücksichtigung der Aktivität ergebende Wert ist — 0,1636 Volt.

Die Fällung der Niederschläge wurde stets zum Schutz gegen Kohlensäure unter Luftabschluß vorgenommen. Zur Aufnahme der elektrometrischen Fällungskurven wurde ein Gefäß verwendet, das durch einen 6fach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. In allen

---

[1]) Ostwald-Luther-Drucker, Handbuch 1925 S. 490.

Bohrungen befanden sich möglichst breite und kurze Glasröhren als Führungen für Zu- und Ableitung eines indifferenten Gases, für die Elektrode, Heber und eine von der Bürette herführende, spitz auslaufende Kapillare zum Zutropfen der Lauge, alle mit kleinen Stückchen Gummischlauch abgedichtet. Die Lauge befand sich in einer mit Natronkalk abgeschlossenen, automatisch auffüllbaren Bürette. In der mittleren, sehr langen sechsten Führung bewegte sich der Rührer, der durch einen Quecksilberverschluß abgedichtet war.

b) Versuchsergebnisse.

Einen wesentlichen Einfluß übt die Rührdauer während der Titration auf den Verlauf der Kurve aus. Die Bildung des ersten basischen Salzes ist noch eine reine Ionenreaktion und geht daher ohne Störung vonstatten. Dann stellen sich jedoch infolge des unvollständigen Umsatzes zwischen Bodenkörper und Lösung erhebliche Komplikationen ein, die eine quantitative Auswertung der Methode sehr erschweren. Trotzdem ist es, wie die folgenden Versuche zeigen, möglich, einigermaßen scharfe Umschlagspunkte zu erzielen, wenn genügend lange gerührt wird. Das Auftreten der Umschlagspunkte an den theoretischen Äquivalenzpunkten ist jedoch aus dem angeführten Grunde nicht möglich.

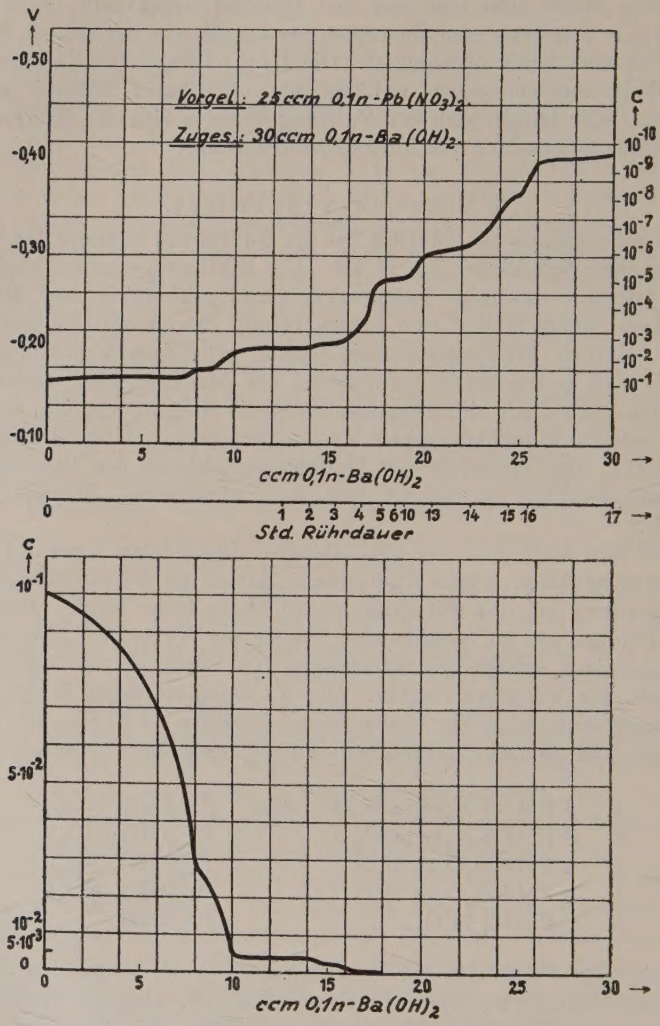
Bei der Aufnahme der nebenstehend abgebildeten Kurve (1) und ihrer Reproduktion wurde nach jedem Zusatz an Fällungsreagenz so lange gerührt, bis das Potential keinen Gang mehr zeigte. Die Einstellungsdauer war an verschiedenen Stellen der Kurve sehr abweichend. Im allgemeinen erfolgte die Einstellung des Potentials zu Beginn und am Ende der Titration rascher. Die Knickpunkte lagen in leidlicher Übereinstimmung ungefähr an den Stellen 9,36 ccm, 15,61 ccm, 18,75 ccm, 21,88 ccm und 25 ccm, entsprechend den folgenden Zusammensetzungen:

1.	$8\,PbO \cdot 5\,N_2O_5 \cdot x\,H_2O$	oder	$Pb_4(OH)_3(NO_3)_5$
2.	$8\,PbO \cdot 3\,N_2O_5 \cdot x\,H_2O$	„	$Pb_4(OH)_5(NO_3)_3$
3.	$4\,PbO \cdot N_2O_5 \cdot x\,H_2O$	„	$Pb_4(OH)_6(NO_3)_2$
4.	$8\,PbO \cdot N_2O_5 \cdot x\,H_2O$	„	$Pb_4(OH)_7(NO_3)$
5.	$PbO \cdot x\,H_2O$	„	$Pb_4(OH)_8$

Die Kurve ließ sich bei Berücksichtigung der langsamen Gleichgewichtseinstellung ziemlich exakt reproduzieren. Dagegen verwischten sich bei rascher Titration die einzelnen Knicke. Die Kurve wies alsdann nur einen starken Potentialumschlag zwischen 18 und 20,5 ccm auf.

Die Annahme von Verbindungen dieser Zusammensetzung ist allerdings nicht ganz berechtigt, da die Knickpunkte infolge der unvollstän-

digen Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Lösung und Bodenkörper doch verschoben sein können. Immerhin beweisen die Kurven



Kurve 1.

eindeutig, daß mindestens 4 Zwischenprodukte bei der Fällung des Bleies aus Nitratlösung auftreten, die sich besonders durch Abnahme

ihrer Löslichkeitsprodukte mit steigender Basizität voneinander unterscheiden. Ganz auffällig ist, daß das am meisten beschriebene normale basische Nitrat $Pb(OH)(NO_3)$ nicht auftritt; doch erfolgt die Darstellung dieses Salzes, wie bereits oben erwähnt, ausnahmslos aus heißer Lösung. Außer der gemessenen Potentialkurve wurde die zugehörige Konzentrationskurve angegeben, die unter Heranziehung der Leitfähigkeiten von Bleinitratlösungen verschiedener Konzentration berechnet wurde. Wie bereits oben erwähnt, hat Britton[2]) mit der Sauerstoffelektrode die Bleifällung verfolgt und einen einzigen scharfen Umschlag bei einem Zusatz von 80 Äquiv.% Alkali erhalten, was ihn veranlaßte, den Niederschlag als homogenes, basisches Nitrat $3\,PbO \cdot Pb(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ anzusprechen. Da seine Kurve den Knickpunkt an derselben Stelle, wie die erwähnte Kurve und vor dem Knickpunkt denselben charakteristischen flachen Anstieg aufweist, dessen Bedeutung bereits auseinander gesetzt wurde, so ist anzunehmen, daß Britton bei Aufnahme der Kurve die Einstellungsdauer des Gleichgewichtes nicht genügend berücksichtigt hat. Bezeichnend ist, daß auch in seiner Kurve das normale basische Salz $Pb(OH)(NO_3)$ nicht auftritt.

III. Untersuchung der Bodenkörper.

Die Komplikationen, die infolge der unvollständigen Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Bodenkörper eintreten, machen eine eingehendere Untersuchung des letzteren notwendig.

Die Analyse der Bodenkörper wurde sowohl direkt durch Filtrieren und Trocknen im Vakuumexsikkator als auch indirekt durch Untersuchung des aliquoten Teiles des Filtrates vorgenommen. Eine Anzahl von Stöpselflaschen wurde mit einer bestimmten Menge (125 ccm) 0,1 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung beschickt, dann verschiedene Mengen karbonatfreier, aus metallischem Natrium hergestellter 0,1 n-Natronlauge zugesetzt und mit ausgekochtem, CO_2-freiem Wasser genau auf ein konstantes Volumen (250 ccm) aufgefüllt. Nach 12stündigem Schütteln wurde die überstehende Lösung mittels einer Eintauchnutsche unter Natronkalkabschluß filtriert und im aliquoten Teil der Lösung Pb und OH bestimmt. Letzteres wurde durch alkalimetrische Titration ermittelt, ersteres iodometrisch durch Ausfällen des Bleies mit Kaliumbichromat und Zurücktitrieren des Überschusses. Die beiden folgenden Tabellen zeigen die Resultate zweier Versuchsreihen.

---

[2]) loc. cit.

Tabelle 1.

OH zugesetzt auf $^1/_2$ Pb	OH zugesetzt ccm 0,1 n-Lösung	OH in Lösung M.Mol titriert	OH im Bodenkörper M.Mol	OH im Bodenkörper bezog. auf $^1/_2$ Pb vorgelegt	Pb in Lösung M.Mol	Pb im Bodenkörper M.Mol	Pb im Bodenkörper bezog. auf $^1/_2$ Pb vorgelegt	$^1/_2$ Pb : OH im Bodenkörper
0,40	49,8	4,75	0,23	0,0185	12,15	0,28	0,0225	1,215
0,45	56,0	5,14	0,46	0,037	11,86	0,57	0,0459	1,24
0,50	62,2	5,89	0,33	0,026	12,02	0,41	0,033	1,24
0,60	74,7	3,73	3,73	0,300	7,28	5,15	0,414	1,380
0,75	93,4	3,16	6,18	0,4975	5,165	7,265	0,585	1,175
0,85	105,7	0,19	10,38	0,835	0,475	11,955	0,962	1,152
0,90	111,9	0,55	10,64	0,856	0,25	12,18	0,980	1,145

Tabelle 2.

0,50	62,2	5,975	0,235	0,0189	12,04	0,39	0,0314	1,66
0,55	68,4	6,30	0,54	0,0427	11,60	0,83	0,0668	1,56
0,60	74,7	7,075	0,395	0,031	11,796	0,634	0,051	1,60
0,65	80,75	7,30	0,775	0,0624	11,53	0,90	0,0725	1,16
0,70	87,0	5,60	3,10	0,2498	8,81	3,62	0,292	1,169
0,75	93,1	3,70	5,61	0,452	5,83	6,60	0,531	1,174
0,80	99,4	1,99	7,95	0,640	3,295	9,135	0,735	1,154
0,85	105,7	0,325	10,235	0,825	0,75	11,68	0,940	1,142

Das Aussehen des Niederschlages weist darauf hin, daß die ausgefallene Substanz inhomogen ist. Der Niederschlag besteht bei einem Alkalizusatz von

0,4 Äquiv. aus feinkristallinem Pulver,
0,5 „ „ gröber kristallinem Pulver,
0,6 „ „ gröber kristallinem Pulver neben wenigen größeren Kristallen (sichtbar inhomogen),
0,65 „ „ großen Kristallen (fast homogen),
0,70 „ „ scheinbar amorphem Pulver neben wenigen Kristallrosen (sichtbar inhomogen),
0,75 „ „ grob kristallinem Pulver,
0,80 „ „ grob kristallinem Pulver,
0,90 „ „ feiner kristallinem Pulver.

Auffällig ist der Umstand, daß die Menge des Niederschlages auch nicht annähernd proportional der zugesetzten Menge Alkali zunimmt. Vielmehr erfolgt die Ausfällung der Hauptmenge des Bleies innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen (0,65—0,75 Äquiv. Alkali auf 1 Äquiv. Blei, übereinstimmend mit dem Umschlagspunkt der erwähnten elektrometrischen Kurven). Der Punkt, an dem die Hauptmenge des Bleies ausfällt, war trotz zahlreicher Versuche nicht scharf reproduzierbar. Wahrscheinlich liegt eine kolloide Lösung der basischen Nitrate vor, deren Koagulation beim Erreichen einer ganz bestimmten OH-Ionenkonzentration erfolgt.

Einige Niederschläge wurden direkt durch langsame Fällung unter Natronkalkabschluß und intensivster Rührung hergestellt, unter Luftausschluß filtriert, im Vakuumexsikkator getrocknet und analysiert.

In dem erhaltenen Produkt wurde das Blei durch Abrauchen mit H_2SO_4, NO_3 nach Devarda bestimmt.

Es wurde gefunden:

1. Bei einem Zusatz von 150 ccm 0,1 n-$Ba(OH)_2$ auf 250 ccm 0,1 n-$Pb(NO_3)_2$ (0,6:1 Äquiv.).

Pb	NO_3	$^1/_2$ Pb:OH
77,7 77,4	20,15	1,766

2. Bei einem Zusatz von 200 ccm 0,1 n-$Ba(OH)_2$ auf 250 ccm 0,1 n-$Pb(NO_3)_2$ (0,8:1 Äquiv.).

Pb	NO_3	$^1/_2$ Pb:OH
83,7 83,5	7,66	1,182

Die direkten Analysen weisen in Übereinstimmung mit den oben angegebenen Versuchsreihen das Verhältnis $^1/_2$ Pb:OH = 1,6 — 1,24 auf

bei einem Zusatz bis zu 60 Äquiv.% Alkali. Bei weiterem Zusatz wird es merklich kleiner und weist bis zum Äquivalenzpunkt den ziemlich konstanten Wert 1,15 auf.

Die charakteristische sprunghafte Änderung der Zusammensetzung des Bodenkörpers läßt darauf schließen, daß sein Hauptbestandteil eine chemische Änderung erfahren hat. Es gelang in der Tat, die angeführte Vermutung durch Aufnahme von Röntgenspektren der verschiedenen in Frage kommenden Niederschläge zu beweisen.

Es kamen in diesem Falle nur Debye-Scherrer-Diagramme in Frage. Die Präparate wurden meist in aufgeschlämmtem Zustande in dünnwandigen Lindegläschen mit Cu k_α-Strahlung belichtet ($\lambda = 1{,}540$ Å). Der Kameraradius betrug 28,6 mm, die Röhrenspannung 50 K.V., die Belichtungszeit etwa 5 Stunden bei einer Stromstärke von 15—20 M.A. Die Präparate wurden analog den oben angegebenen Versuchsreihen unter Natronkalkabschluß hergestellt.

Aus den Aufnahmen ist zunächst eindeutig ersichtlich, daß die Struktur des Hauptbestandteiles des bei einem Zusatz von 60 Äquiv.% Alkali ausfallenden Niederschlages von den übrigen, die mit 70—100 Äquiv.% ausfallen, verschieden ist. Der Hauptbestandteil dieser Niederschläge ist der gleiche. Die Abweichungen unter den schwächeren Linien dürften auf das Vorhandensein der basischen Salze zurückzuführen sein. Der mit 70 Äquiv.% Alkali ausfallende Niederschlag ist amorph. Auch bei dem mit 60 Äquiv.% Ausfallenden scheint die amorphe Komponente stark vertreten zu sein.

Die Identifizierung der beiden auftretenden kristallinen Hauptbestandteile wurde durch Vergleich mit den Diagrammen des normalen basischen Bleinitrates: $Pb(OH)(NO_3)$ und des Bleioxydhydrates $Pb_3O_2(OH)_2$ versucht. Ersteres wurde nach Athanasesco dadurch hergestellt, daß eine Aufschlämmung von Bleioxyd in der äquivalenten Menge Bleinitratlösung längere Zeit gekocht und filtriert wurde. Das Filtrat wurde unter heftigem Schütteln abgekühlt und die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Analyse ergab:

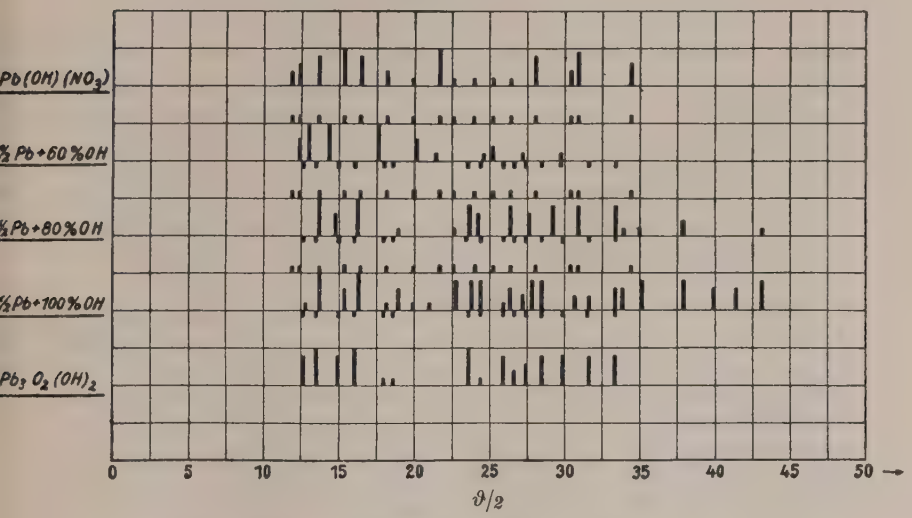
	gef.	theor.
1.	72,4	72,3 % Pb
2.	72,1	
1.	21,5	21,7 % NO_3
2.	21,8	

Blei wurde wie oben als Sulfat, NO_3 nach Devarda bestimmt. Der Bleioxydhydrat wurde nach dem von Ditte angegebenen Verfahren

dargestellt durch Sättigen von heißer Kalilauge bestimmter Konzentration mit gefälltem Bleihydroxyd. Dieses ermöglicht ein sehr langsames Auskristallisieren aus alkalischer Lösung und liefert deshalb, wenn auch kleine, so doch gut ausgebildete Kristalle, sofern die von Ditte angegebenen Konzentrationen innegehalten werden. Glastone gibt an, nach diesem Verfahren nur gelbgrünes Anhydrid erhalten zu haben (wohl darauf zurückzuführen, daß mit zu hohen Alkalikonzentrationen gearbeitet wurde). Die Analyse stimmt innerhalb der Wägefehlergrenze (0,2 mg) mit der Formel $Pb_3O_2(OH)_2$ überein. Es wurde sowohl Blei wie Wasser bestimmt. Bei 100° C bleibt die Substanz beliebig lange gewichtskonstant. Adsorbiertes Wasser konnte also kaum vorhanden sein. Die Analysenresultate sind folgende:

	gef.	theor.
1.	2,59	2,62 % H_2O
2.	2,61	
1.	90,3	90,4 % Pb
2.	90,6	

Röntgendiagramme.



In obenstehendem Schema sind diese Diagramme[3]) den oben angegebenen gegenübergestellt. Der Hauptbestandteil aller Niederschläge,

[3]) Die Auswertung der Röntgendiagramme wurde gemeinsam mit Dr. Fritz Ebert durchgeführt.

die mit mehr als 60 Äquiv.% OH gefällt wurden, ist das Bleioxydhydrat $Pb_3O_2(OH)_2$. Die übrigen Bestandteile sind teilweise amorphe basische Bleinitrate. Das normale basische Salz $Pb(OH)(NO_3)$ tritt auch in den ersten Fraktionen der Fällung nicht auf.

D. Untersuchungen über die Hydrolyse von Bleinitrat.

Anläßlich einiger Versuche über die Ermittelung des Auftretens der ersten Trübung bei der Fällung von Bleinitratlösung wurde die Beobachtung gemacht, daß die zuzusetzende Menge Lauge mit der Zeit, die seit der Auflösung des Salzes verstrichen war, zunahm. Als Ursache dieser Erscheinung kann nur eine, wenn auch sehr schwache Hydrolyse des Bleinitrates in Frage kommen, und zwar würde sich das Hydrolysengleichgewicht nicht sofort, sondern allmählich einstellen. Es scheint im ersten Augenblick überraschend, einen langsamen Verlauf einer Hydrolyse, die doch als echte Ionenreaktion sich mit unendlicher Geschwindigkeit einstellen müßte, anzunehmen. Doch dürften hier im Prinzip dieselben Verhältnisse vorliegen wie beim Eisenhydroxyd, wenn man vom Hydrolysengrad, der beim $FeCl_3$ ganz erheblich ist, absieht.

Eine Hydrolyse von Bleinitratlösung wurde bereits von C. Kullgren[1]) festgestellt, wie auch von Long[2]) und Walker und Aston[3]). Ihre Methode beruhte auf der Messung der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker in Gegenwart von schwach hydrolytisch gespaltenen Schwermetallsalzen. Da die starke Zunahme der Inversionskonstante, die dabei beobachtet wurde, die Änderung des Hydrolysengrades verdeckte, konnte auf diesem Wege eine zeitliche Änderung der Hydrolyse des Bleinitrates nicht festgestellt werden. Kullgren, dessen Methode wohl die genaueste sein dürfte, findet bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen Werte von 0,082—0,742%.

Die Hydrolyse der Bleinitratlösung wurde durch Messungen der Leitfähigkeit verfolgt. Zur Herstellung der zu untersuchenden Bleilösung wurde Leitfähigkeitswasser und reinstes Kahlbaumsches Bleinitrat verwendet, das zur Erzeugung möglichst kleiner Kristalle noch umkristallisiert und dann getrocknet und analysiert wurde. Die in einem mit eingeschliffenem Stopfen verschlossenen Quarzkolben befindliche, genau eingestellte 0,1 n-Lösung wurde durch einen elektrisch geheizten Thermostaten auf $25 \pm 0{,}2^0$ gehalten. Von Zeit zu Zeit wurde

[1]) Kullgren, Ztschr. f. phys. Chem. **85**, 473 (1913).
[2]) Long, Journ. Amer. chem. Soc. **18**, 693 (1896).
[3]) Walker u. Aston, Journ. chem. Soc. **67**, 576 (1895).

mittels einer Leitfähigkeitspipette eine Probe der Lösung entnommen und sofort gemessen. Die Messung wurde mit einer Kohlrauschen Walze durchgeführt, die es gestattete, den Widerstand der Lösung auf $\pm$ 0,02 Ohm zu bestimmen. Die Widerstandskapazität des Leitfähigkeitsgefäßes wurde mit 0,1 n-KCl-Lösung gemessen, die ebenfalls aus Leitfähigkeitswasser und reinstem Kahlbaumschen Präparat hergestellt wurde. Der Widerstand der Lösung betrug bei 25° C 9,03 Ohm. Daraus berechnet sich die Widerstandskapazität des Gefäßes, wenn für das Leitvermögen von 0,1 n-KCl bei 25° nach Landolt-Börnstein der Wert 0,01288 Ohm^{-1} gesetzt wird,

$$C = 9{,}03 \cdot 0{,}01288 = 0{,}1163.$$

Der Widerstand des Leitfähigkeitswassers wurde zu 2750 Ohm gemessen, entsprechend $\varkappa_{H_2O} = 4{,}23 \cdot 10^{-5}$. Der Leitfähigkeitswert der Lösung stieg im Laufe von etwa 20 Std. von $89{,}13 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1}$ auf $91{,}38 \cdot 10^{-4}\Omega^{-1}$ was einer Hydrolyse von 0,73% entspricht, wenn man die Leitfähigkeitszunahme auf die Gesamtleitfähigkeit der Salpetersäure, die bei 100% iger Hydrolyse entstehen kann, d. h. auf 0,1 n HNO_3 bezieht.

II. Teil.

Über die Fällung von Blei- und Silbernitrat mit Alkalien aus gemeinsamer Lösung.

A. Die Unregelmäßigkeiten bei der fraktionierten Fällung von Pb^{++} und Ag^{+} mittels OH^{-}.

Die Methode der fraktionierten Fällung ist ihrer Einfachheit halber technisch von der größten Wichtigkeit und war schon oft Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen [1]). In jüngster Zeit wurden von Ruff und Hirsch eine Reihe von Metallen in bezug auf Umsetzungen und fraktionierte Fällbarkeit ihrer Hydroxyde, (eventuell basischen) Karbonate und Sulfide untersucht [2]). Beide Methoden ergaben mit gewissen Ausnahmen das übereinstimmende Resultat, daß die Trennung möglich und je nach der Verschiedenheit der Löslichkeitsprodukte mit größerer oder geringerer Schärfe durchführbar ist. Bei mehreren, unter anderem auch bei Blei—Silber, stellten sich jedoch unvorhergesehene Schwierigkeiten ein, deren Grund nicht ohne weiteres erkennbar war. Mit der Aufklärung derselben soll sich die vorliegende Arbeit befassen.

B. Über die Fällung von Silbernitratlösung mit Alkalilauge.

Um die bei der gemeinsamen Fällung herrschenden Verhältnisse besser übersehen zu können, wurde zunächst die Fällung der beiden Schwermetalle einzeln studiert. Während die Fällung reiner Bleinitratlösung, wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt wurde, ziemlich kompliziert verläuft, liegen die Verhältnisse bei der Fällung reiner Silbernitratlösung bedeutend einfacher. Das primäre Fällungsprodukt von

[1]) Eine Zusammenstellung der Literatur gibt die Dissertation B. Hirsch, Breslau 1924.

[2]) Ruff u. Hirsch, Ztschr. f. anorg. Chem. **146**, 388 (1925).

$AgNO_3$ mit Alkali ist das Silberhydroxyd AgOH, das sich jedoch momentan zu dem braunschwarzen Ag_2O anhydrisiert.

Der Verlauf der Silberfällung wurde, wie dies auch beim Blei geschah, durch elektrometrische Titration verfolgt. Meßmethodik, Apparatur und Schaltung wurden bereits in der vorhergehenden Arbeit eingehend beschrieben. Da der in Frage kommende Niederschlag ebenfalls sehr kohlensäureempfindlich ist, mußten dieselben Vorsichtsmaßregeln getroffen werden. Als Elektroden wurden Stäbe aus technischem Feinsilber benutzt. Sie zeigten jedoch eine, wenn auch konstante, Abweichung vom theoretischen Potential und wurden deshalb ebenfalls elektrolytisch aus cyankalischer Silberlösung mit einer Silberschicht überzogen. Das nunmehr gemessene Potential stimmte mit dem theoretischen gut überein. Das Potential $Ag/0{,}1\,n AgNO_3$ wurde zu $+0{,}737$ Volt gemessen. Der theoretische Wert beträgt $+0{,}7368$ Volt.

Da prinzipielle Störungen oder Zwischenreaktionen, wie Bildung basischer Salze, bei der Fällung des Silbers nicht zu erwarten waren, konnten durch Vergleich der Fällungskurve des Silbers mit der theoretisch berechneten Kurve einige Schlüsse über den Verlauf der Fällung gezogen werden.

Bei der Berechnung der Fällungskurve des Silbers mußte die Verdünnung durch das zugesetzte Fällungsreagenz berücksichtigt werden. Verflachend auf den Umschlag der Kurve wirkte die Ionenadsorption durch den Niederschlag. Diese kann infolgedessen aus der Differenz der beiden Kurven errechnet werden. In gleicher Weise wirkt die Erhöhung der Löslichkeit des Silberhydroxyds durch das entstehende Neutralsalz, auf die noch näher eingegangen wird. Für die Berechnung des Kurvenastes hinter dem Äquivalenzpunkt mußte die Aktivität der Barytlauge herangezogen werden. Dieselbe wurde ebenfalls aus den Leitfähigkeitsmessungen von Noyes[1]) durch graphische Interpolation berechnet. Die folgende Tabelle gibt den Vergleich von gefundener mit der berechneten Kurve.

Die Kurven zeigen, daß eine Adsorption von Silberionen vor dem Äqivalenzpunkt stattfindet. Auf das Einsetzen des Potentialumschlages hat die Erscheinung jedoch keinen Einfluß. Die Adsorption von Metallionen führt zu einem Gleichgewicht, das sich im Laufe der Titration verschiebt. In dem Maße, wie ihre Konzentration in der Lösung abnimmt, werden sie wieder befreit, so daß sie sich unbehindert am Umsatz beteiligen können. Die absoluten Mengen ($\Delta c'$) der adsorbierten Ag-Ionen sind sehr gering. Eine Beeinflussung des Umschlages kommt also

[1]) Landolt-Börnstein, Erg.-Bd. (1927), 603.

Tabelle 1.

Temperatur: 22,5°. Akkumulator: 2,107 Volt. Vorgelegt: 25 ccm 0,1 n-$AgNO_3$.

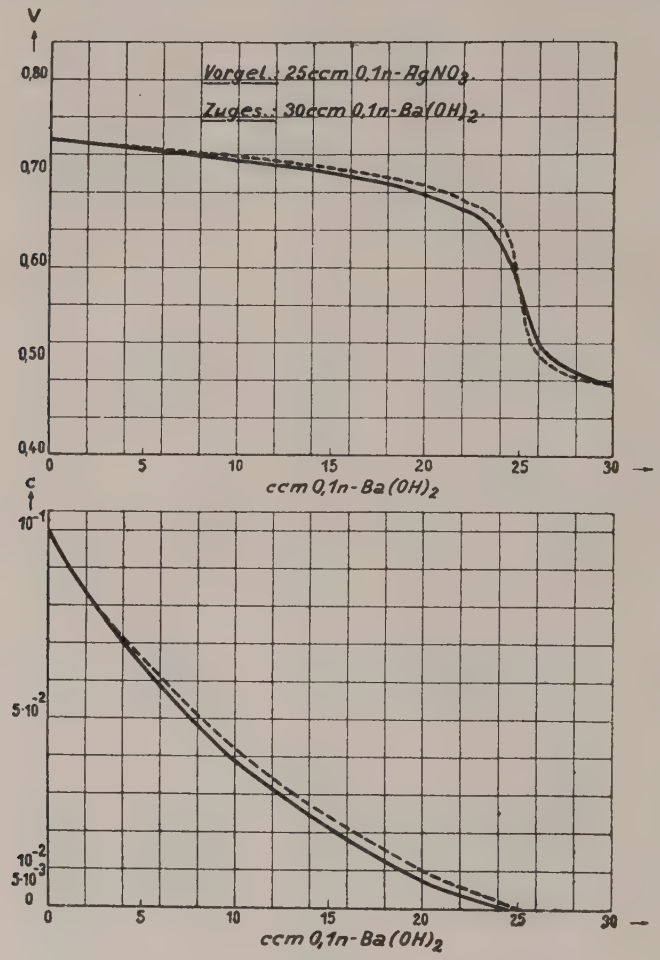
ccm 0,1 n-$Ba(OH)_2$	ccm ges. Flüssigkeit	[Ag]	α $AgNO_3$	$\left[\overset{+}{Ag}\right]$	Potential berechnet	$\Delta\varepsilon$ M.V. berechnet
0,0	25,0	10^{-1}	81,5	$8{,}15\cdot10^{-2}$	+0,7368	−1,80
5,0	30,0	$6{,}66\cdot10^{-2}$	85,5	$5{,}69\cdot10^{-2}$	0,7278	2,06
10,0	35,0	$4{,}29\cdot10^{-2}$	87,9	$3{,}77\cdot10^{-2}$	0,7175	2,62
15,0	40,0	$2{,}50\cdot10^{-2}$	90,0	$2{,}25\cdot10^{-2}$	0,7044	3,90
20,0	45,0	$1{,}11\cdot10^{-2}$	92,7	$1{,}03\cdot10^{-2}$	0,6849	10,37
24,0	49,0	$2{,}04\cdot10^{-3}$	97,5	$1{,}99\cdot10^{-3}$	0,6434	33,60
24,5	49,5	$1{,}02\cdot10^{-3}$	100	$1{,}02\cdot10^{-3}$	0,6266	100,60
25,0	50,0	$\sqrt{k} = 1{,}38\cdot10^{-4}$	100	$\sqrt{k} = 1{,}38\cdot10^{-4}$	0,5763	
		[OH]	α $Ba(OH)_2$			
25,5	50,5	$9{,}90\cdot10^{-4}$	99,9	$\frac{k}{9{,}90\cdot10^{-4}} = 1{,}925\cdot10^{-5}$	0,5268	99,00
26,0	51,0	$1{,}96\cdot10^{-3}$	98,9	$\frac{k}{1{,}94\cdot10^{-3}} = 9{,}81\cdot10^{-6}$	0,5098	34,00
27,0	52,0	$3{,}84\cdot10^{-3}$	95,8	$\frac{k}{3{,}68\cdot10^{-3}} = 5{,}17\cdot10^{-6}$	0,4940	15,80
28,0	53,0	$5{,}66\cdot10^{-3}$	94,5	$\frac{k}{5{,}35\cdot10^{-3}} = 3{,}56\cdot10^{-6}$	0,4842	9,80
30,0	55,0	$9{,}10\cdot10^{-3}$	93,5	$\frac{k}{8{,}50\cdot10^{-3}} = 2{,}24\cdot10^{-6}$	6,4726	5,80

(Fortsetzung Tabelle 1.)

Brücken-einstellung [2])	Potential gefunden gesamt	Potential gefunden $+$ Ag/Ag	$\Delta\varepsilon$ M.V. gefunden	lg c	c′	Δ c′ (Mol/l adsorb. Ag)
215,5	+ 0,4541	+ 0,737	− 2,0	− 1,086	10^{-1}	0
210,6	0,4442	0,727	2,4	1,259	$6{,}52 \cdot 10^{-2}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$
204,8	0,4321	0,715	3,0	1,465	$3{,}90 \cdot 10^{-2}$	$3{,}9 \cdot 10^{-3}$
197,9	0,4172	0,700	5,0	1,724	$2{,}18 \cdot 10^{-2}$	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$
186,2	0,3922	0,675	12,7	2,155	$7{,}49 \cdot 10^{-3}$	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$
162,4	0,3415	0,625	32,6	3,018	$9{,}66 \cdot 10^{-4}$	$1{,}07 \cdot 10^{-3}$
154,4	6,3252	0,608	60,0	3,309	$4{,}90 \cdot 10^{-4}$	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$
140,1	0,2952	0,578		3,825	$1{,}86 \cdot 10^{-4}$	0
124,2	0,2618	0,545	66,8	4,391	$4{,}17 \cdot 10^{-5}$	—
112,0	0,2360	0,519	51,6	4,843	$1{,}41 \cdot 10^{-5}$	—
102,2	0,2154	0,498	20,6	5,201	$6{,}45 \cdot 10^{-6}$	—
97,2	0,2047	0,488	10,7	5,378	$4{,}27 \cdot 10^{-6}$	—
92,0	0,1937	0,477	5,5	5,562	$2{,}19 \cdot 10^{-6}$	—

[2]) Die Reproduktion der Titration liefert fast die gleichen Resultate, weshalb sich ihre Angabe erübrigt.

nicht in Frage. Der Kurvenast hinter dem Äquivalenzpunkt fällt praktisch mit dem berechneten zusammen.



Kurve 2.

Dagegen kommt der Einfluß des bei der Titration entstehenden Neutralsalzes auf die Löslichkeit des AgOH zur Geltung.

Bei der vorliegenden elektrometrischen Titration wurde mit 0,1 n-$Ba(OH)_2$ gefällt. Am Äquivalenzpunkt ist demnach die $Ba(NO_3)_2$-

Konzentration 0,05 n. Erich Laue[3]) hat die Löslichkeitserhöhung durch KNO_3-Zusatz gemessen; doch dürfte der Effekt bei dem fast gleich starken Elektrolyten $Ba(NO_3)_2$ der gleiche sein und in eine ähnliche Größenordnung fallen. Laue fand für die Löslichkeit in 0,01 n-KNO_3 $1{,}83 \cdot 10^{-4}$ Äquiv./l, in 0,1 n-KNO_3 $2{,}16 \cdot 10^{-4}$ Äquiv./l, während nach obiger Tabelle aus der elektrometrischen Titration sich der Wert $1{,}86 \cdot 10^{-4}$ Äquiv./l ergibt.

Das Ergebnis des angeführten Versuches zeigt, daß die Methode zur Errechnung von Konzentrationen aus den Potentialen noch durchaus brauchbar ist. Die durch Adsorption veranlaßten Fehler sind so gering, daß sie bei späteren Versuchen in Anbetracht anderer Schwierigkeiten, die sich infolge unvollkommnerer Einstellung des Potentials ergaben, nicht berücksichtigt werden brauchten. Die Charakteristik des Reaktionsverlaufes, ebenso wie das rechtzeitige Einsetzen der Potentialumschläge, worauf es bei den vorliegenden Versuchen im wesentlichen ankommt, tritt bei den später aufgenommenen Kurven deutlich zutage.

C. Die Literatur über Verbindungen von Bleioxyd mit Silberoxyd.

Das äußerst komplizierte Verhalten des Bleies bei der Fällung mit Alkalien läßt es verständlich erscheinen, daß die Trennung vom Silber durch fraktionierte Fällung mit Alkalilauge auf Hindernisse stößt, da ja die mit dem Bleioxydhydrat zugleich ausfallenden basischen Bleisalze ein Löslichkeitsprodukt haben, das ungefähr in dieselbe Größenordnung fallen dürfte wie das des Silberoxydes. Außerdem sind zwischen Silberoxyd und Bleioxyd infolge der stark basischen Eigenschaften des ersteren und den sauren des letzteren Verbindungen möglich, die bereits öfters zu Untersuchungen Anlaß gegeben haben. Eine Mischkristallbildung zwischen beiden Körpern dürfte nach den Grimmschen Bedingungen kaum in Frage kommen, da erstens der chemische Bautypus verschieden ist und auch die Zugehörigkeit der beiden Verbindungen zu verschiedenen Kristallsystemen, sowie die Verschiedenheit der Achsen dagegen spricht.

Der aus einer gemischten Bleisilberlösung ausfallende Niederschlag ist bereits 1837 von Wöhler[1]) untersucht worden. Er fand, daß der Niederschlag aus einem Silberplumbit bestand, dem er die Zusammensetzung $2\,PbO \cdot Ag_2O$ zuschrieb, und der noch mitgerissenes Blei-

[3]) Ztschr. f. anorg. Chem. **165**, 325 (1927).
[1]) Wöhler, Poggendorfs Annalen **41**, 344.

hydroxyd enthielt, das durch Digerieren mit Natronlauge entfernt werden konnte. Er weist auch darauf hin, daß die Niederschläge lichtempfindlich sind. Rose[2]) änderte das Verfahren Wöhlers ab und erzeugte seine Niederschläge durch Mischung von alkalischer Bleilösung mit Silbernitrat. Er erhielt Substanzen von wechselnder Zusammensetzung und hielt sie für homogene Verbindungen, denen er die Zusammensetzung $7\,Ag_2O \cdot 2\,PbO$, $Ag_2O \cdot PbO$ und $Ag_2O \cdot 2\,PbO$ zuschrieb. Krutwig[3]) erhielt auf demselben Wege eine Verbindung $Ag_2PbO_2 \cdot 2\,H_2O$ und hebt besonders deren Lichtempfindlichkeit hervor. Aston[4]) reproduzierte die Versuche Wöhlers und stellte fest, daß nach seiner Vorschrift keine exakt definierten Körper zu erhalten waren. Dagegen ließ er ein Gemisch der beiden Hydroxyde längere Zeit mit Natronlauge stehen und erhielt nach wiederholter Extraktion eine Substanz von der Zusammensetzung $2\,Ag_2O \cdot PbO$.

Die beschriebenen Substanzen waren alle mikrokristallin, so daß es schwer war, über ihre Homogenität etwas auszusagen. Die Analysen ergaben keine eindeutigen Resultate; ihre Übereinstimmung mit einer der genannten Formeln konnte eine rein zufällige sein. Der erste, dem es gelang, eine einheitliche, wohl kristallisierte Verbindung von Bleioxyd und Silberoxyd darzustellen, war Bullnheimer[5]), der durch langsames und gleichmäßiges Erwärmen einer klaren Mischung von alkalischer Bleilösung und ammoniakalischer Silberlösung einen kristallinen, dunkelbraunen Niederschlag von Silberplumbit Ag_2PbO_2 erhielt. In jüngster Zeit hat sich Glastone[6]) mit dem Silberplumbit befaßt. Er versucht, in Analogie zu dieser Verbindung das Bleioxydhydrat als Bleiplumbit $Pb(HPbO_2)_2$ zu deuten. Zu diesem Zweck reproduziert er die Wöhlerschen und Krutwigschen Präparate — die Bullnheimersche Methode scheint ihm nicht bekannt gewesen zu sein — und erhält „amorphe" Produkte von wechselnder Zusammensetzung, deren mittleres Molverhältnis er zu $2{,}3\ PbO : 2\,Ag_2O : 1\,H_2O$ angibt. Dementsprechend stellt er in Einklang mit dem oben erwähnten Bleiplumbit die Formel $(Ag \cdot HPbO_2)_2 \cdot Ag_2O$ auf.

---

[2]) Rose, Poggendorfs Annalen **11**, 503.
[3]) Krutwig, Ber. **15**, 1264.
[4]) Aston, Chemical News **64**, 27.
[5]) Bullnheimer, Ber. **31**, 1287.
[6]) Glastone, Journ. Chem. Soc. **121**, 61, 66 (1922).

D. Die Umsetzung

$$2\,\overset{+}{Ag} + PbO \cdot aq. \longleftrightarrow Pb^{++} + Ag_2O + aq.$$

I. Analytische Untersuchung.

Die angegebenen Verbindungen und ihre Zusammensetzung sind mit Ausnahme des Bullnheimerschen Präparates schlecht definiert, und ihre Homogenität kann angezweifelt werden. Sicher ist, daß Bleioxyd und Silberoxyd eine gewisse Affinität zueinander besitzen, die sie veranlaßt, irgendwelche chemische oder physikalische Bindungen miteinander einzugehen, wodurch die Trennung durch fraktionierte Fällung gestört wird. Ziel und Zweck der im folgenden angegebenen Versuche ist es, nach Möglichkeit zu klären.

Das Gleichgewicht

$$2\,\overset{+}{Ag} + PbO \cdot aq. \longleftrightarrow Pb^{++} + Ag_2O + aq.$$

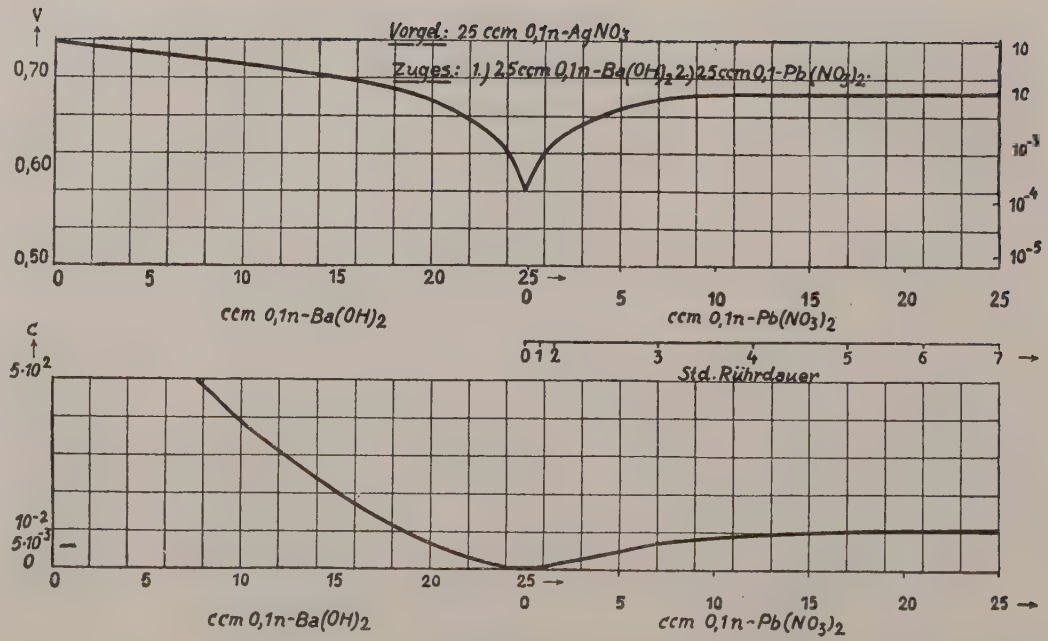
wurde auf analytischem Wege im hiesigen Institut in der nichtveröffentlichten Arbeit von Uhle untersucht. Es zeigte sich, das sich dasselbe nach etwa 8—10 Stunden nicht mehr änderte. Es wurde eine bekannte Menge Bleinitratlösung zu 80% mit Natronlauge gefällt, worauf eine bestimmte, in den einzelnen Versuchen verschiedene Menge Silbernitrat zugegeben und mit CO_2-freiem destilliertem Wasser auf ein konstantes Volumen aufgefüllt wurde. In einer zweiten Versuchsreihe wurde erst Silbernitrat gefällt und Bleinitrat zugegeben. Die Versuche ergeben, daß die Reversibilität der Reaktion $PbO + 2\,Ag^{++} \rightarrow Ag_2O + Pb^{++}$ nicht realisierbar ist, daß also eine fraktionierte Fällung nicht möglich ist. Welcher Art die Störung ist, kann aus den Versuchen nicht entnommen werden. Mit Sicherheit ist anzunehmen, daß der Ausgangsniederschlag z. T. okkludiert wird und dadurch die Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes verzögert.

II. Elektrometrische Verfolgung der Umsetzung.

a) Das System $Ag_2O + Pb^{\cdot\cdot}$.

Die elektrometrische Verfolgung der Umsetzung bot insofern Schwierigkeiten, als sich zeigte, daß in Gegenwart von Bleilösung die Silberelektrode im alkalischen Medium ihr Potential nicht hielt, sondern allmählich etwas zurückging. Britton[1]) führt die Erscheinung

[1]) loc. cit.


V
Vorgel.: 25 ccm 0,1n-AgNO3
Zuges.: 1.) 25ccm 0,1n-Ba(OH)2 2.) 25ccm 0,1-Pb(NO3)2.
0,70
0,60
0,50
10
10
10-3
10-4
10-5
0 5 10 15 20 25 →
ccm 0,1n-Ba(OH)2
0 5 10 15 20 25
ccm 0,1n-Pb(NO3)2
c
5·10-2
10-2
5·10-3
0
0 1 2 3 4 5 6 7 →
Std. Rührdauer
0 5 10 15 20 25 →
ccm 0,1n-Ba(OH)2
0 5 10 15 20 25 →
ccm 0,1n-Pb(NO3)2

Kurve 3.

auf eine teilweise Reduktion des Ag_2O-Niederschlages durch das Elektrodenmetall zurück. Die dadurch entstehenden Ungenauigkeiten ließen sich dadurch vermeiden, daß jede einzelne Potentialmessung nacheinander mit zwei frisch versilberten Silberelektroden ausgeführt wurde, die in derselben Lösung gegeneinander das Potential 0 zeigten.

Die Methodik der Versuche war folgende: 25 ccm 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung wurden mit 25 ccm 0,1 n-$Ba(OH)_2$ gefällt, dann 25 ccm 0,1 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung zugetropft, wobei das Potential verfolgt wurde. Die Rührung wurde nach jeder Zugabe so lange fortgesetzt, bis keine Potentialänderung mehr nachweisbar war.

Der Vergleich der beiden Kurvenäste zeigt, daß etwa 34% des ausgefällten Silbers wieder in Lösung gehen, und die Silberkonzentration damit einen konstanten Endwert erreicht, unabhängig von der Menge des zugesetzten Bleinitrates[2]).

b) Das System $PbO \cdot aq + 2\,Ag^+$.

Es wurden nun analog 25 ccm 0,1 n-Bleinitrat mit der äquivalenten Menge Lauge gefällt und unter Verfolgung des Potentials 25 ccm 0,1 n-Silbernitratlösung zugegeben. Um bei der Fällung des Bleioxydhydrates die Bildung von basischen Salzen nach Möglichkeit herabzusetzen, wurde die Bleilösung zur Barytlauge getropft. Im allgemeinen wurden dieselben Gesichtspunkte beobachtet wie bei der vorhergehenden Kurve[2]).

Es ist sehr auffallend, daß bei 4 ccm ein äußerst scharfer Potentialumschlag auftritt, dem eine ungemein niedrige Silberionenkonzentration vorangeht; denn selbst bei einem Flüssigkeitsvolumen von 50 ccm müßte der Zusatz von 1 ccm 0,1 n-$AgNO_3$ eine Ag-Ionenkonzentration von der Größenordnung $2 \cdot 10^{-3}$ hervorrufen. Offenbar wird das zugesetzte Silberon zuerst sofort quantitativ in nichtabdissozierbarer Form gebunden. Wie bei der vorhergehenden Kurve erreicht die Ag-Ionenkonzentration einen konstanten Endwert von annähernd der gleichen Größenordnung.

E. Die Fällung aus gemeinsamer Lösung.

I. Analytische Untersuchungen.

Die Farbe der aus gemeinsamer Lösung von Blei- und Silbernitrat gefällten Niederschläge variiert von hellgelb bis schwarz, je nach dem Verhältnis von Silber zu Blei in der Ausgangslösung. In

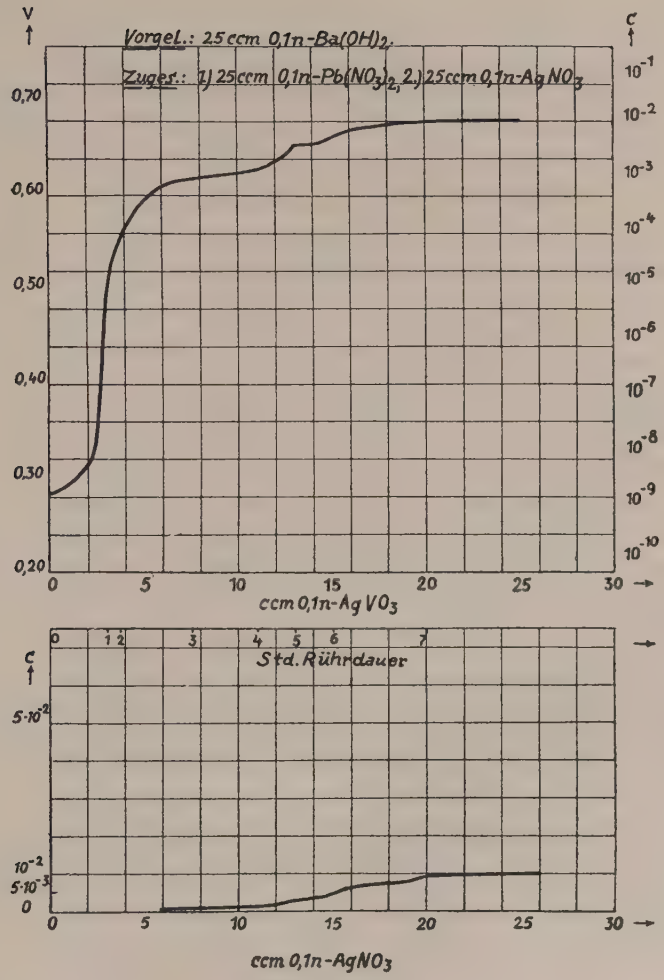
[2]) Die Kurven waren exakt reproduzierbar.

dem Maße, wie der Prozentgehalt des Bleies in der Lösung steigt, tritt eine Verzögerung des Ausfallens ein. Bei einem Äquivalentverhältnis $Ag : \frac{1}{2} Pb = 2 : 8$ sind mehr als 50 Äquiv.% Alkali nötig, um die bis dahin trübe, opaleszierende Lösung zu fällen. Da die Fällung, insbesondere bei einem starken Silberüberschuß, mit einer Farbänderung der Lösung (Entfärbung der orange bis ziegelroten Flüssigkeit) verbunden ist, dürfte es sich sicher um die Koagulation einer kolloiden Lösung handeln. Die Grenzkonzentration an OH-Ionen, die diese Koagulation veranlaßt, wird also in Gegenwart eines Überschusses von Blei infolge der Bildung von kolloid gelösten basischen Bleisalzen bedeutend später erreicht.

Die bei rascher Fällung submikroskopischen Kristalle konnten durch sehr langsames Fällen bei intensivster Rührung derart vergrößert werden, daß sie im Mikroskop erkennbar wurden. Es zeigte sich, daß unter den angegebenen Verhältnissen der gelbe sich an der Einfallsstelle des Tropfens bildende Niederschlag, ebenso wie dies bei der reinen Bleilösung der Fall ist, kolloid in Lösung ging. Der erste bleibende Niederschlag war jedoch rein weiß und bestand aus silberfreiem basischen Bleinitrat. So konnte aus 400 ccm 0,1 n-$Pb(NO_3)_2$ + 200 ccm 0,1 n-$AgNO_3$ (Bleiüberschuß) mit 450 ccm 0,1 n-$Ba(OH)_2$ ein schwacher, sehr grob kristalliner Niederschlag gefällt werden. Erst bei weiterem Zusatz an Barytwasser fiel der bekannte gelbe, silberhaltige Niederschlag. Demnach liegt die OH-Ionenkonzentration, bei der reine Bleinitratlösung koaguliert, noch etwas niedriger als diejenige, die zur Koagulation der silberhaltigen Niederschläge erforderlich ist. Der Niederschlag bestand aus größeren, deutlich erkennbaren, weißen und submikroskopischen, orangefarbenen Kristallen, wie das Mikroskop bei etwa 120facher Vergrößerung deutlich zeigte. Letztere werden bei starker Belichtung schwarz. Die weißen Kristalle waren basisches Bleinitrat. Sie konnten durch Behandlung mit eisgekühlter 40%iger Natronlauge herausgelöst werden. Der Rückstand war alsdann nitratfrei.

Fällt man jedoch die Lösung sofort mit einem Überschuß an konz. Natronlauge, so fällt zwar ein nitratfreier Niederschlag, der jedoch infolge eines anderen Verteilungsgrades nach dem Filtrieren, Auswaschen und Trocknen eine olivgrüne Farbe zeigt. Der Extrakt der Niederschläge mit Ammoniak oder Thiosulfatlösung enthält Silber, und zwar um so mehr, je größer das Verhältnis $Ag : \frac{1}{2} Pb$ der Ausgangslösung war.

Die analytische Zusammensetzung der beschriebenen Präparate war nicht einheitlich. Einige aus einer Silber-Bleilösung ($Ag : \frac{1}{2} Pb = 1 : 2$) nach der oben beschriebenen Methode gefällten Präparate, die



Kurve 4.

mehrmals unter Eiskühlung mit 40%iger Natronlauge extrahiert, ausgewaschen und im Vakuumexsikkator auf Gewichtskonstanz getrocknet wurden, hatten folgende Zusammensetzung:

	% Ag	% Pb	% H_2O	Ag : ½ Pb
1.	37,0	50,04	5,96	1 : 1,42
	37,2	50,03	5,77	1 : 1,41
2.	37,8	53,2	2,09	1 : 1,47
	37,2	53,6	2,18	1 : 1,49
3.	38,6	52,4	2,16	1 : 1,41

Die theoretische Zusammensetzung der in Betracht kommenden Silberplumbite ist nach den angeführten Literaturangaben (vgl. S. 24):

	% Ag	% Pb	% H_2O
$2\,PbO \cdot Ag_2O$	31,8	61,2	—
$PbO \cdot Ag_2O$	47,7	45,5	—
Pb(OAg)(OH)	31,0	59,5	2,59

II. Elektrometrische Verfolgung der Fällung.

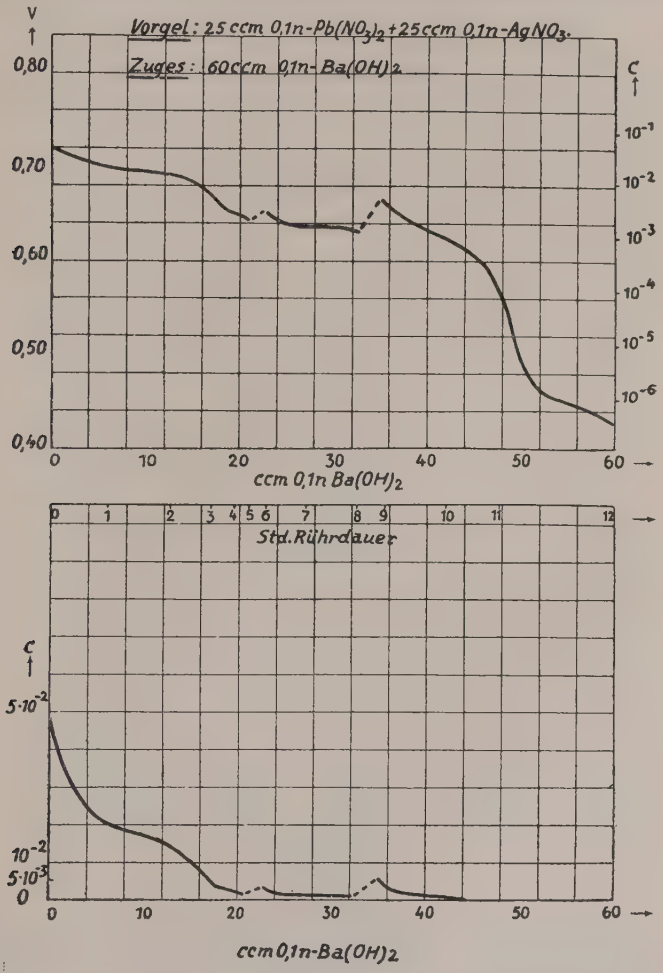
Die Fällung von Blei und Silber aus gemeinsamer Lösung wurde ebenso wie die gegenseitige Umsetzung durch elektrometrische Verfolgung der Silberionenkonzentration untersucht. Dabei wurde das Verhältnis Ag : ½ Pb in der Ausgangslösung variiert. Die dabei beobachteten Erscheinungen deckten sich vollständig mit den bereits mitgeteilten. Die Koagulation trat um so zeitiger ein, je höher der Silbergehalt war. Bei erhöhtem Bleigehalt setzte der Potentialumschlag vorzeitig ein, die Silberionenkonzentration sank auf außerordentlich niedrige Werte. Sehr auffällig war ein mit der Koagulation parallel gehendes Schwanken des Silberpotentials, das um so heftiger und eher auftrat, je höher die Silbermenge in der Ausgangslösung war. Die Erklärung liegt in einer Ionenadsorption durch die kolloiden Teilchen. Bei der Koagulation werden die Ionen frei und erhöhen die Konzentration, was durch das plötzliche Ansteigen des Potentials zum Ausdruck kommt.

III. Röntgenographische Verfolgung der Fällung.

Die Fällung einer Silber-Bleilösung vom Äquivalentverhältnis 1 : 1 wurde auch röntgenographisch verfolgt, da die Möglichkeit nicht außer acht gelassen werden dürfte, daß während der durch die oben erwähnten Konzentrationsschwankungen angezeigten Reaktion eine Änderung des Bodenkörpers eintritt. Die Niederschläge entsprachen also den Punkten 20 ccm, 40 ccm und 50 ccm der Kurve 5. Das erste Präparat

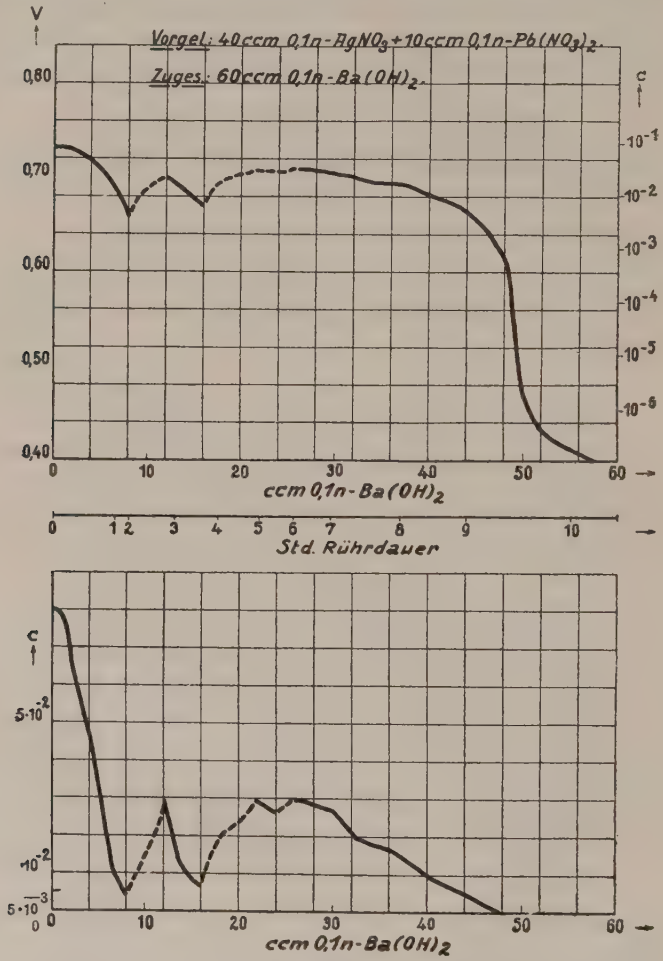
liegt demnach vor den dort beschriebenen Konzentrationsschwankungen, die beiden letzten dahinter.

Die Spektren wurden, wie dies bei den Bleisalzen geschah, mit denen einiger gut definierter Substanzen verglichen. Als solche kommen zunächst die reinen Komponenten Beioxydhydrat und Silberoxyd in Frage. Das erstere wurde bereits in der vorausgehenden Arbeit be-



Kurve 5.

handelt. Von den bereits dargestellten Silberoxyd-Bleioxydverbindungen kam allein das Bullnheimersche[3]) Silberplumbit in Frage. Die Analyse stimmte mit den geforderten Werten überein.

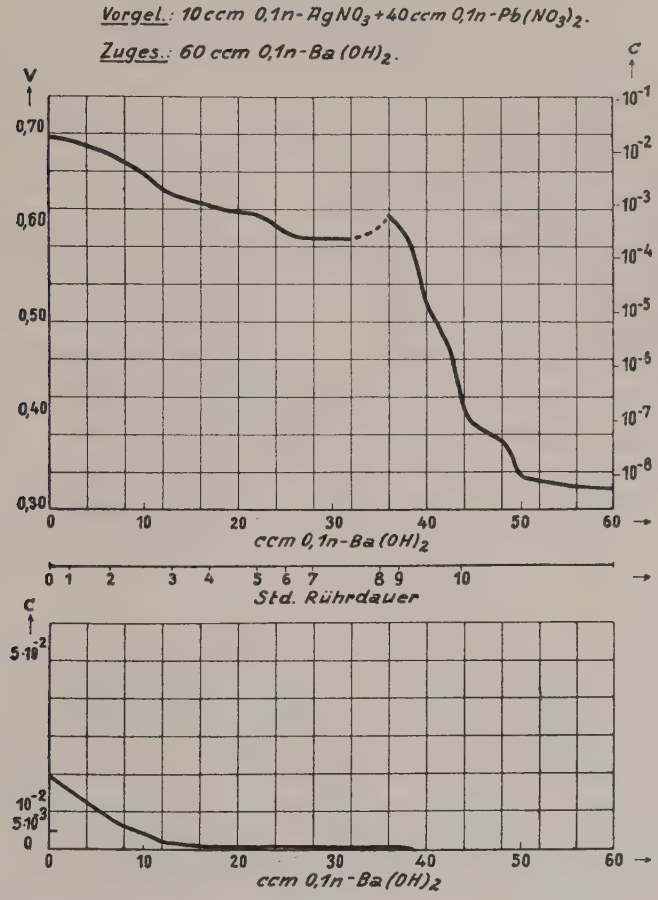


Kurve 6.

Der Vergleich der Diagramme der Niederschläge mit denen der reinen Substanzen lehrt, daß die Struktur des Hauptbestandteils mit

[3]) Vgl. Groth II (1908) S. 296.

der des Silberplumbits identisch ist. Die Linien des Silberoxydes, sowie die des Bleioxydhydrates scheinen nicht aufzutreten. Der Vergleich der 3 zu untersuchenden Diagramme untereinander zeigt, daß die Zahl und Intensität der Linien mit fortschreitender Fällung zu-

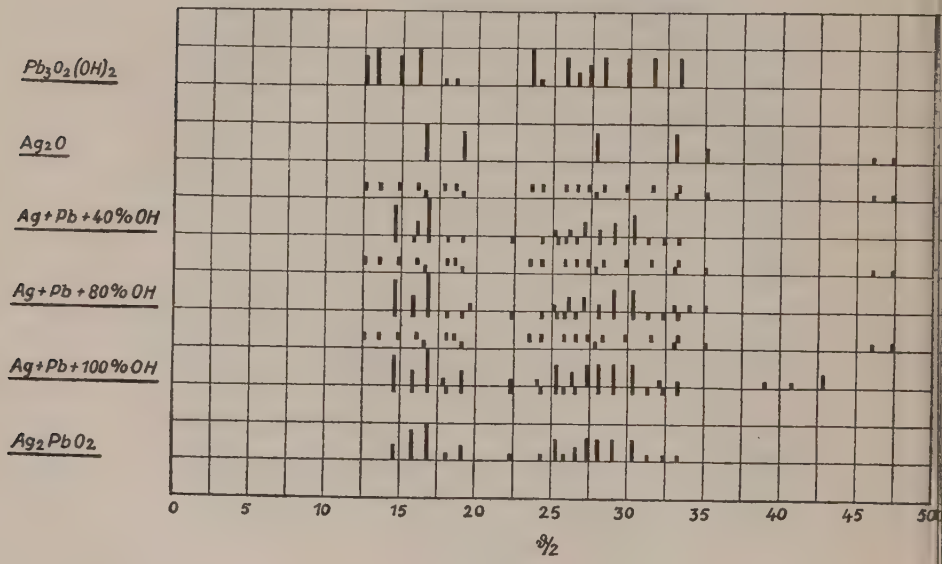


Kurve 7.

nimmt. Die Durchbildung der Struktur kann nur durch ein Wachstum der Kristalle und eine Anreicherung der kristallinen Komponente erklärt werden. Ein Unterschied zwischen der Struktur des schwachen

Niederschlages, der sich bereits vor der Koagulation abgeschieden hat, und der Hauptmenge des Niederschlages existiert jedenfalls nicht. Nur dürfte der erstere größtenteils amorph sein, während im letzteren die kristalloide Komponente angereichert ist.

Röntgendiagramme.



F. Deutung der Versuchsergebnisse.

Bei der Fällung von Silber und Blei findet in den meisten Fällen ein gleichmäßiges Ausfallen beider Metalle statt. Bei einem Ausgangsverhältnis $Ag : \frac{1}{2} Pb = 1:1$ und $4:1$ fallen die elektrometrischen Kurven gleich zu Beginn der Titration rapide (Kurve 5 u. 6), dagegen bei einem Verhältnis $Ag : \frac{1}{2} Pb = 1:4$ verhältnismäßig schwach ab (Kurve 7). Der Abfall ist zwar nur durch ein Verschwinden von Silberionen bedingt. Das Silber bleibt jedoch noch kolloid gelöst. Die Lösung koaguliert erst bei 26 ccm, einem Punkt, an dem die Silber-Ionenkonzentration bereits auf einen Wert $c \sim 10^{-3}$ gesunken ist. Anderseits ist die Fällung des Silbers, wie aus dem Potentialumschlagspunkt hervorgeht, erst dann beendet, wenn die äquivalente Menge Alkali zugesetzt wurde.

Der wichtigste Hinderungsgrund einer Trennung durch fraktionierte Fällung ist bei dem System PbO—Ag_2O die Tendenz der beiden Verbindungen, sich unter Salzbildung zu vereinigen, worauf weitaus die meisten Versuchsergebnisse hindeuten. Das entscheidendste Argument ist die Identität der Röntgendiagramme der Mischniederschläge mit dem des reinen Silberplumbits. Das Silberplumbit bildet den Hauptbestandteil des Niederschlages und reichert sich im Laufe der Fällung immer mehr an. Über die Löslichkeit und die Entstehungsbedingungen lassen die elektrometrischen Kurven einige wichtige Schlüsse zu. Auffällig war, daß immer dann, wenn mit einem Überschuß von Blei gearbeitet wurde, abnorm niedrige Silber-Ionenkonzentrationen auftraten (s. Kurve 4 u. 6). Es wurde bereits erwähnt, daß derartige Konzentrationen selbst bei der höchsten in Frage kommenden OH-Ionenkonzentration ($c = 10^{-1}$) in dem System $Ag^+ - OH^-$ nicht realisierbar sind. Ist ein Überschuß an Blei nicht vorhanden, so treten im Niederschlag Spuren von Ag_2O auf. Es konnte in diesem Falle direkt im ammoniakalischen Extrakt des Niederschlages nachgewiesen werden (s. Versuche S. 28). Außerdem liegt bei den Titrationskurven 5 und 6, bei denen mit dem Ausgangsverhältnis Ag: ½ Pb = 4:1 und 1:1 gearbeitet wurde, die Mitte des Potentialsprunges leidlich genau auf dem Umschlagspotential des Silberhydroxydes $\varepsilon_U = +0{,}578$ Volt (im Gegensatz zu Kurve 7 bei einem Ausgangsverhältnis Ag: ½ Pb = 1:4). Es dürfte dadurch die Anwesenheit des Ag_2O und sein infolge der höheren Löslichkeit (10^{-4}) bestimmender Einfluß auf die Potentialkurve bewiesen sein.

Die Anwesenheit von basischem Bleinitrat wurde in allen Fällen, wo nicht ein sehr großer Überschuß an Silber vorlag, sowohl direkt mikroskopisch als auch durch die qualitativen Versuche S. 28 nachgewiesen. Trotzdem enthält das vom basischen Bleinitrat befreite Präparat immer noch mehr Blei, als dem Silbergehalt entspricht. (Siehe Analysen auf S. 30.) Dieser Überschuß an Blei, verbunden mit dem Wassergehalt des Präparates, läßt darauf schließen, daß der Niederschlag neben Silberplumbit (wasserfrei!) noch Bleioxydhydrat enthält. Allerdings ist der Wassergehalt sehr wenig höher, als dem überschüssigen Blei entspricht; doch dürfte diese Differenz auf adsorbiertes Wasser oder einen sehr geringen Gehalt des Niederschlages an Silberoxyd zurückzuführen sein. Ob das Bleioxydhydrat mit dem Silberplumbit als submikroskopisches, zweiphasisches Gemisch vorliegt, oder ob es Mischkristalle bildet, konnte nicht entschieden werden. Im letzteren Falle wäre eine Isodimorphie des an und für sich tetragonalen Bleioxydhydrates anzunehmen, indem es sich, wie das Röntgendiagramm zeigt, in das rhombische Gitter des Silberplumbits einlagert.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. phil., Dr. Ing. e. h. Otto Ruff an dieser Stelle meinen ergebensten Dank für das freundliche Interesse, mit dem er stets meine Arbeit gefördert hat, auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Unterzeichneter, wurde geboren am 7. Oktober 1902 zu Habelschwerdt (Schlesien) als Sohn des Rittergutsbesitzers Maximilian Volkmer. In Habelschwerdt erhielt ich auch meine erste Schulbildung in der Volksschule und von Ostern 1913 ab in der höheren Knabenschule. April 1915 trat ich in das Staatl. kath. Gymnasium in Glatz ein, wo ich im Februar 1922 die Reifeprüfung ablegte. Ich ließ mich im Sommer-Semester desselben Jahres an der philosophischen Fakultät der Universität Breslau immatrikulieren, um mich dem Studium der Chemie zuzuwenden. Im Oktober desselben Jahres verließ ich jedoch die Universität und setzte mein Studium an der Technischen Hochschule zu Breslau fort. Im Mai 1925 legte ich an derselben das Diplomvorexamen und im Dezember 1927 das Diplomhauptexamen ab. Die Diplomarbeit fertigte ich im Anorganisch-chemischen Institut an. Sie behandelte die Fällung von Blei-Silbersalzlösungen mit Alkalien. Nach Ablegung des Diplomexamens setzte ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Ruff meine Diplomarbeit als Doktorarbeit fort.